

Japan Patent Office  
Patent Laying-Open Gazette

Patent Laying-Open No. 59-74201  
Date of Laying-Open: April 26, 1984  
International Class(es): B 22 F 1/00  
C 09 C 3/00  
(13 pages in all)

---

Title of the Invention: ALUMINUM PARTICULATES  
STABILIZED WITH VANADIUM

Patent Appln. No. 58-171415  
Filing Date: September 19, 1983

Priority Claimed: Country: U.S.A.  
Filing Date: September 20, 1982  
Serial No. 420446

Country: U.S.A.  
Filing Date: September 20, 1982  
Serial No. 420447

Inventor(s): Aaron J. BECKER, E. Edward WANG  
and Thomas John KONDIS

Applicant(s): ALUMINUM COMPANY OF AMERICA

Partial English Translation of Japanese Patent Laying-Open No. 59-74201

1. Title of the Invention

Aluminum Particulates Stabilized with Vanadium

2. Scope of Claims for Patent

1. Aluminum particulates treated with vanadium for retarding reaction between aluminum and water and suppressing generation of hydrogen gas.

2. The aluminum particulates according to claim 1, wherein said aluminum particulates are aluminum flakes.

3. The aluminum particulates according to claim 2, wherein said aluminum particulates contain a lubricant.

4. The aluminum particulates according to claim 3, wherein said aluminum particulates form a leafing pigment.

5. The aluminum particulates according to claim 3, wherein said aluminum particulates form a non-leafing pigment.

6. The aluminum particulates according to claim 1, wherein said treatment is performed with a vanadium compound of ammonium vanadate.

7. The aluminum particulates according to claim 1, wherein said treatment is performed with a vanadium compound of vanadium pentoxide.

8. The aluminum particulates according to claim 1, wherein said treatment is performed with a vanadium compound of metavanadic acid.

3. Detailed Description of the Invention

Summary of the Invention

The present invention relates to aluminum particulates stabilized with vanadium, and generally stated, a novel composition containing aluminum particulates and vanadium present on the surfaces thereof is provided according to the present invention.

Omitted...

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—74201

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 22 F 1/00  
C 09 C 3/00

識別記号

庁内整理番号  
6441—4K  
7102—4J

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月26日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑭ バナジウムにより安定化されたアルミニウム  
微粒子

アメリカ合衆国ペンシルバニア  
15146 モンロービル・ラツシユ  
・バリイ・ロード204

⑮ 特 願 昭58—171415

⑯ 発 明 者 トマス・ジョン・コンデイス

⑰ 出 願 昭58(1983)9月19日

アメリカ合衆国ペンシルバニア  
15221 ピッツバーグ・ステベン  
デイル・ドライブ842

優先権主張 ⑱ 1982年9月20日 ⑲ 米国(US)  
⑳ 420446

㉑ 1982年9月20日 ㉒ 米国(US)  
㉓ 420447

㉔ 出 願 人 アルミニウム・カンパニー・オ  
ブ・アメリカ

㉕ 発 明 者 エアロン・ジェイ・ベツカー  
アメリカ合衆国ペンシルバニア  
15146 モンロービル・ヒルスデ  
イル・ドライブ1378

アメリカ合衆国ペンシルバニア  
15219 ピッツバーグ・アルコア  
・ビルディング1501

㉖ 発 明 者 イー・エドワード・ワング

㉗ 代 理 人 弁理士 青木朗 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

バナジウムにより安定化されたアルミニウ  
ム微粒子

2. 特許請求の範囲

1. バナジウムによる処理によって、アルミニ  
ウムと水との反応を遅らせ水素ガスの発生が抑制  
されているアルミニウム微粒子。

2. 前記アルミニウム微粒子がアルミニウムフ  
レークである特許請求の範囲第1項記載のアルミ  
ニウム微粒子。

3. 前記アルミニウム微粒子が潤滑剤を含む特  
許請求の範囲第2項記載のアルミニウム微粒子。

4. 前記アルミニウム微粒子がリーフィング顔  
料である特許請求の範囲第3項記載のアルミニ  
ウム微粒子。

5. 前記アルミニウム微粒子がノンリーフィ  
ング顔料である特許請求の範囲第3項記載のアル  
ミニウム微粒子。

6. 前記処理がバナジン酸アンモニウムである

バナジウム化合物により行われている特許請求の  
範囲第1項記載のアルミニウム微粒子。

7. 前記処理が、5 酸化バナジウムであるバナ  
ジウム化合物により行われている特許請求の範囲  
第1項記載のアルミニウム微粒子。

8. 前記処理が、メタバナジン酸であるバナジ  
ウム化合物により行われている特許請求の範囲第  
1項記載のアルミニウム微粒子。

3. 発明の詳細な説明

発明の概要

本発明はバナジウムで安定化されたアルミニウ  
ム微粒子に関するものであり、一般的に述べると  
アルミニウム微粒子とその表面にあるバナジウム  
とを含む新規な組成物が本発明により提供される。  
アルミニウム微粒子が水と接触するとアルミニウ  
ムの水との反応が通常おこることによって水素ガ  
スが生成するが、この生成を有効に遅らせる表面  
積あたり濃度でバナジウムが存在している。

本発明の1つの観点からは、大部分がバナジウ  
ム処理されたアルミニウムフレークからなり僅か

な部分が相溶性液体を含んでなる顔料ペーストが提供される。一般的に述べると、従来アルミニウムフレークに使用されていた相溶性液体は炭化水素液体などの有機材料に限られていたが、本発明のペーストを形成するために炭化水素液体を使用することも実際は可能であるものの、水性顔料配合などの各種水基用途において望まれている水性媒体を使用すると利点があることが水素蒸発テストにより水による侵食に対してビヒクルは驚くべき抵抗をもつことにより実証された。バナジウム含有アルミニウムフレークを得る方法は例えば次のものである。アルミニウムを化合物の存在下で混練(milling)し、この化合物をバナジウムを生成可能なものとし、更にこのバナジウムの形態を前記アルミニウムフレーク内でバナジウムが生成したときにアルミニウムの表面を処理するのに有効な形態とすること、或いは混練のあとに適切な形態のバナジウムをアルミニウムと混合すること、などによりバナジウム含有アルミニウムフレークが得られる。適切な形態でバナジウムを与

えうる化合物はバナジン酸アンモニウム( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )であり、これはメタバナジン酸アンモニウムとも称される。本発明によりバナジウムを与えうる好ましい化合物は五酸化バナジウム( $\text{V}_2\text{O}_5$ )及び/又はメタバナジン酸( $\text{HVO}_3$ )である。典型的なバナジウム処理されたアルミニウムフレークは前記顔料ペーストの重量で約60%~75%を構成する。水との反応に対して安定にするために有効量のバナジウム、好ましくは(アルミニウムの重量に基づいて計算して)少なくとも約1重量%好ましくは少なくとも約4重量%のバナジウムを使用してこのバナジウムにアルミニウムを露出すると水との反応に対する安定性が高められる。

本発明の第2の観点によると、アルミニウムフレークの表面にバナジウムを含有するフレークを含有せしめたアルミニウム顔料であって潤滑剤を少量含有するアルミニウム顔料が提供される。

本発明の更に別の実施態様によると、バナジウム処理されたアルミニウムフレークを含有する、アルミニウム顔料アスファルト又は顔料などの被

覆物が提供される。本発明の別の実施態様によると、アルミニウムの重量グラム当たり約0.05~約15平方メートルの表面積を一般に有するアルミニウムフレークであって、その表面にバナジウムを含有させる処理がなされており、バナジウムの量をアルミニウムと水との反応を遅らせる量とすることによって水素ガスの蒸発を抑制し、特に顔料などに使われている密封容器の中でおこって容器の破損及びアルミニウムの光学的性質を劣化せしめる水素ガスの蒸発を抑制するアルミニウムフレークが提供される。

#### 発明の実施態様の説明

本発明において考慮の対象となるアルミニウム微粒子は一般にアルミニウムの重量当たり約0.05~約15  $\text{m}^2/\text{gm}$  の範囲の表面積をもつものである。本発明の好ましい観点において特に考慮されるアルミニウム微粒子は、アルミニウムフレーク、粉末及び粒である。好ましい観点からは、アルミニウムの表面積は約2~約7  $\text{m}^2/\text{gm}$  である。

本発明は、例えばバナジウム安定化されたフレー

ク、特に自動車顔料或いは被覆物及び腐蝕の被覆物として使用可能な顔料に適しているバナジウム安定化アルミニウムフレークを提供する。更に本発明は少量の潤滑剤を含有するアルミニウムフレークを考慮の対象としている。アルミニウムフレークを処理する化合物としてはバナジン酸アンモニウムを考慮している。アルミニウムフレークを処理する好ましい化合物としては五酸化バナジウム( $\text{V}_2\text{O}_5$ )及びメタバナジン酸( $\text{HVO}_3$ )を考慮している。本発明による処理は、バナジウム化合物を現存する市販等級のアルミニウム顔料と混合するか或いは顔料の製造中にボールミルの中にバナジウム化合物を導入するかによって行なってもよい。

Rollacの米国特許第3181962号は一般に脂肪族脂肪酸を含むリーフィング及びノンリーフィング顔料の両者をつくるためのアルミニウムフレーク調製に使用される潤滑剤の種類を説明している。潤滑剤の種類はリーフィング或いはノンリーフィング顔料のいずれを考慮しているかによ

って変わり潤滑剤の特定の種別を選択するための説明は同特許のカラム2、第8-27行に記載されている。ノンリーフィング顔料のための潤滑剤はRollies等の米国特許第3264129号に説明されている。

アルミニウムフレークの反射率及び色彩などの光学的性質を維持するアルミニウムフレークをつくり出すためのバナジウムの量は通常アルミニウムフレークの重量に対して約0.5%〜約5%である。バナジウム酸アンモニウムに換算すると化合物の量は約5%〜約10%である。五酸化バナジウムについては範囲は約1%〜約10%である。

好ましい実施態様によるとバナジウム酸アンモニウムの約10%（バナジウムの約4重量%に相当する）が好ましいと考えられる。

本発明により調製されたバナジウム処理アルミニウムフレークは広範囲に適用でき、特に従来アルミニウムフレークの工業的応用範囲外となっていた用途も含まれることを理解されたい。すなわち本発明のバナジウム処理によれば、アルミニウ

ムフレークと水を含有するためアルミニウムが水によって侵食されるような被覆組成物の安定性が高められる。例えば、屋根産業用の遮光質被覆物を調整するためにアルミニウムフレークは重要であると考えられているが、水を含有する多くの遮光質被覆物ではアルミニウムフレークは水と反応してそのためにこれらのシステムにおけるアルミニウムフレークの応用は制限されていた。

水性塗料、特に塗料を実際に使用する前に長い期間にわたって塗料中に顔料を混入しない水性塗料の場合はアルミニウムフレーク顔料には適切な分野であるとは一般に考えられていない。例えば、密封容器の中で塗料をつくっているが、アルミニウムが水と長期間にわたって接触せしめられていると、アルミニウムの酸化によってガスが発生して顔料を劣化せしめまた容器の破損可能性が生まれる。耐酸化性は本発明の顔料について水素発生蒸発テストを行ったところ水素の蒸発がないとの知見により実証されているが、この耐酸化性は本発明のアルミニウムフレーク及び顔料が水性塗料

において適切であることを示している。本発明による水性被覆組成物は例えばHigh等の米国特許第3918984号（1975年11月11日特許付与）に示されるような成分を含有してもよい。

水担持被覆物の典型的な組成は固形分約20〜約70%がアルミニウムフレーク及びその他の非揮発性被覆組成物からなるものである。アルミニウムフレークの適切な量は所望の保護及び装飾的性質を達成するものを含む。遮光質エマルジョンを含む、水を含有する被覆物の場合は、ピッチ、アスファルト、タール及び石油蒸留物の残留物を含む通常のあらゆる遮光質基材を用いることができる。例えば粘土、シリカ、アスベスト、タルク、マグネシア、石灰、酸化バリウム、粉末スラグ及び鋸屑などの通常の充填材も考慮の対象となる。更に詳しくは、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology、第2版、第2巻、特に第778頁〜781頁及び第797頁〜798頁を参照されたい。

工業的に使用されているアルミニウム顔料の種

類を更に理解するためのものとして、技術文献として、Alcoa Aluminum Pigments Product Data [Section FA2C-1, Powder and Pigments, Rev. June, 1979 (Aluminum Company of America)] 及び R. Rollies, "Aluminum Flake Pigment", in Pigment Handbook, 著者 T. C. Patton, 第1巻, 785頁〜806頁, Wiley-Interscience, (1973) のこれらを引用することによってその全文を本件明細書に含める。潤滑剤及び本発明のバナジウム処理顔料を含む顔料は本発明の特に好ましい態様であると考えられる。このような顔料は高度に研磨された金属の小さく薄いフレークであり、これらの顔料は屋根被覆物、保全塗料、製品仕上へ使用可能である。アルミニウム顔料を含有する被覆物は有害な紫外線、赤外線、及び可視光線を反射し被覆材料の外観を良好にする。

アルミニウム顔料の製造は引用したマニュアル、Alcoa Aluminum Pigments Product Data 上記第5頁-6頁及びRolliesに説明されており、

これらに記載された技術は最初の混練プロセスにおいてバナジウム化合物を生成しその場 (insitu) でバナジウムを混入する方法、或いは別法で完成された顔料にバナジウム化合物を添加する方法に有用である。しかしながら混練プロセスを用いることが好ましい。

引用したRollsの刊行物の例えば798頁に説明されているようなボールミルを粉化プロセスで使用し、アルミニウム粒子を屈延、鍛造及び光沢仕上げして輝きがあり、小さい金鎖状フレークとする。この混練と関連させて本発明のフレーク製造物のプロセス及び製造を同時に実施することもできる。混練機 (mill) は一般に混練プロセス用液体としてミネラルスピリットを含有しており、カルビトールアセテート又はイソプロパノールなどのカップリング溶剤を用いて水性バナジウム酸溶液の少量をミネラルスピリット相中に連続的に計量しそしてこれによって水性バナジウム酸溶液が熟成期アルミニウム表面に接近しうるようにする。

化水素でありそして約0.5〜約5%のバナジウムをアルミニウムの重量に対して含んでいるアルミニウムペーストが本発明の1つの対象と考えられる。もちろんアルミニウムペーストにより高い百分率の液体炭化水素を含有せしめることが理論的には考えられるが、実際の観点からはもっとも量が多いのはアルミニウムであることが望ましい。

本発明のバナジウム処理されたアルミニウムフレークは水に対する攻撃に安定であるが、本発明の主たる用途は自動車用塗料の分野に見出されることを理解されたい。アルミニウム顔料を自動車に使用することは技術マニュアル Alcoa Aluminum Pigments for Automotive Paint Finishes, Section FA2C-2, December 1976, Powder and Pigments (Dec. 1976) に詳しく説明されておりこの内容全体を本願明細書に含めるために上記技術マニュアルを引用する。

本発明の一般的観点においては、自動車用塗料或いはアスファルト組成物の中に含まれるアルミニウムの量は特定の最終用途において含まれる程

混練の他に、本発明の微粒化アルミニウム成品のプロセス及び製造をアルミニウム微細粉をバナジウムと接触させることによって実施可能であり、この接触は別途完成した顔料にバナジウム化合物を加える技術により、これは『事後処理』と称する。典型的な事後処理はバナジウム化合物を水の中に溶解しそしてこの溶液をアルミニウム微細粒子と混合する処理であろう。アルミニウム微細粒子がミネラルスピリットを主成分とするペースト状の顔料形態である場合は前節で述べたカップリング溶剤を事後処理でも使用する。

市販のアルミニウムペーストは薄片化されたアルミニウムを約65%及び炭化水素を35%含有しているが、ほとんどの量がアルミニウムで少量の液体炭化水素を含有するペーストとして販売されているアルミニウム顔料の中の通常のアルミニウムフレークを本発明によって処理されたアルミニウムフレークによっておきかえることができる。本発明によれば、大部分の量がアルミニウムであり、わずかの量がミネラルスピリット等の液体炭

酸により変動することを理解すべきである。塗料及びアスファルト組成物の考察を以下行い、好ましい観点からの例示範囲が示す。本発明のアルミニウム微細粒子は水の侵食に対して安定であることは顕著な利点である。本発明の1つの観点において顔料添加保全塗料に含まれるアルミニウムフレークは例えば顔料添加保全塗料の全体に対して1ガロン当たり約1ポンド〜約3ポンドのアルミニウムフレークを含有する。また水性アスファルトエマルジョンは本発明のアルミニウムフレークを混入したものが好ましく本発明の技術の好ましい一面を構成する。典型的なアスファルトの配合によればアスファルトエマルジョンはガロン当たり約1ポンド〜約3ポンド、好ましくは約1.5ポンド〜約2.5ポンドのアルミニウムペーストを含有する自動車用被覆の場合は、アルミニウムペーストの量はガロン当たり約0.1ポンド〜1½ポンドの範囲が典型的である。本発明がアルミニウムフレークを対象とすることはさておき、混練されていないアルミニウム微粒子及び除塵されたフレーク粉

末も通常の用途に使用することができ、これらのアルミニウム微細粒子の用途においてもバナジウム化合物が保護をもたらすことを理解すべきである。

#### 実施例1

標準等級のアルミニウム顔料をバナジウム酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) 処理した。通常の純度 (229等級) のノンリーフィングアルミニウム顔料をこの実験で使用した。

磁気攪拌板の上にエルレンマイヤーフラスコを置き、この中の酢酸カルビトールと水の媒体 (媒体の全体の体積の10%が水そして残りが酢酸カルビトール) の中にバナジウム酸アンモニウムを3.0g加えた。水を最初に加えた。酢酸カルビトールを添加する前に、攪拌を開始して水の中にバナジウム酸アンモニウムが飽和した溶液をつくり、次に酢酸カルビトールを加えて110mlの全体の体積を有する液体をつくった。この実施例では11mlの水と99mlの酢酸カルビトールを用いた。バナジウム酸アンモニウムの未溶解分はいっさい

溶液と接触したままにした。ステアリン酸とミネラルスピリットを含有するペースト状のアルミニウム顔料 (等級229) を十分な量加えて9.0gのアルミニウムを生成させ、そしてビーカーをゆるくアルミニウム箔で覆をし、スラリーを残して攪拌しながら24時間反応させた。(24時間の時間は約半時間の精度で測定した。) 酢酸カルビトールの目的は、バナジウム酸アンモニウム水性溶液の少量がミネラルスピリット相の中に連続的に計量されるカップリング溶剤として作用しバナジウム酸アンモニウムが発生のアルミニウム表面に接近しうるようにすることである。

この24時間の期間に続いてスラリーをろ過しそして汚塊を脱イオン水で室温でよく洗浄した。最後の洗浄をアセトンで行って残留水を除去し次に粉末を空気乾燥せしめた。処理された粉末中に残っている金属アルミニウムの量は、正確に秤量された試料を濃縮水酸化ナトリウム溶液中で蒸解しそして発生した水素の体積を次の式によって計算して求めた。

$$\text{質量\%} = (PV) / 0.5692 \text{ RTW}$$

P = 気圧による圧力

V = 立方センチメートルによる体積 (cc)

R = 82.057 cc · atm / °C

T = 絶対温度

W = グラムによる質量

転換された酸化物及び酸化アルミニウムは苛性溶液に水素蒸発せずに溶解する。この実施例のバナジウム処理をしない比較試料である比較標準92%に対して66%の値が得られた。このことはバナジウム処理の結果金属アルミニウムの一部が化成されたことを示している。

生成物を次のようにして安定性を試験した。

1.6gの試料を、0.01M水性4ホウ酸ナトリウム溶液 (borax, pH=9) 内で140°Fの温度で加熱した。

4ホウ酸ナトリウム溶液内での水アルミニウムの反応によって発生した水素ガスの体積を倒立ビュレットの中で6時間にわたって測定した。圧力の作用は通常の抜法によって等しくした。ポーラ

ックス安定性試験の発生水素の量による結果は0.2mlであり、これに対して未処理アルミニウムフレグでは多量のガスが発生するであろう。ポーラックス安定性アーターはバナジウム酸アンモニウム処理により十分な安定性をもつ顔料が製造されることを確定する。

Gardner 等の Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors, 第10版1946年5

月の第14頁及び15頁に記載されている黒色及び白色クリプトメーター試験により、処理された顔料の性質をDupontのアクリル上色システムにより評価した。くさび定数Kが0.007に等しい底7上部板を使用した。44クリプト単位の読みが得られたが、バナジウム処理をしない比較試料の読みは24であった。『クリプト単位』の語句は黒色から白色へ移りかわる識別線が消失し又現れるミリメートルの測定と一致する。この測定は、Gardner 等の上述の著作では『1, くさび読み』と称されている。この測定は顔料分散基材の湿式

隠蔽に関係しそしてアルミニウムフレークの物理的・化学的性質の変化の指標である。処理されたものと未処理の比較材料にある有意差の95%の信頼限界「ステューデントのt試験」は4クリプト単位である。

#### 実施例2

実施例1において水10%酢酸カルビトール90%を使用したのにかえ水30%及び酢酸カルビトール70%を使用した他は実施例1と同じ条件を繰り返した。ポーラックス安定性試験の結果は測定可能な水素の発生がなく(0.0 ml)、又66%金属アルミニウム(同様に比較試料の92%に対して)であり同様の結果が得られた。実施例1と同様に44クリプト値が得られた。又比較試料の値は24であった。金属の分析の結果比較的均一にアルミニウムが化成されていることがわかり、これは上記結果と一致している。

#### 実施例3

実施例1において水10%酢酸カルビトール90%を使用したのにかえ水50%及び酢酸カル

ビトール50%を使用した他は実施例1と同じ条件を繰り返した。ポーラックス安定性試験の結果は水素の発生が同様で(0.8 ml)、又65%金属アルミニウム(同様に比較試料の92%に対して)であり同様の結果が得られた。40クリプト値が得られた。又比較試料の値は24であった。金属の分析の結果比較的均一にアルミニウムが化成されていることがわかり、これは上記結果と一致している。

実施例1において水10%酢酸カルビトール90%を使用したのにかえ水30%及びイソプロパノール70%を使用した他は実施例1と同じ条件を繰り返した。ポーラックス安定性試験の結果は測定可能な水素の発生が0.5 mlであり、又66%金属アルミニウム(同様に比較試料の92%に対して)であった。クリプト値は+50のスケール外であった。又比較試料の値は24であった。金属の分析の結果比較的均一にアルミニウムが化成されていることがわかり、これは上記結果と一致している。

#### 実施例4

実施例1において水10%酢酸カルビトール90%を使用したのにかえ水50%及びイソプロパノール50%を使用した他は実施例5と同じ条件を繰り返した。ポーラックス安定性試験の結果は測定可能な水素の発生がなく(0.0 ml)、又70%金属アルミニウム(同様に比較試料の95%に対して)であり同様の結果が得られた。42クリプト値が得られた。又比較試料の値は24であった。金属の分析の結果比較的均一にアルミニウムが化成されていることがわかり、これは上記結果と一致している。

実施例5において水10%酢酸カルビトール90%を使用したのにかえ水30%及び酢酸カルビトール70%を使用した他は実施例5と同じ条件を繰り返した。ポーラックス安定性試験の結果は測定可能な水素の発生がなく(0.0 ml)、又72%金属アルミニウム(同様に比較試料の95%に対して)であり、比較試料は95%の比較値を示した。クリプト値は43%が得られ、これに対し比較の値は19であった。金属の分析の結果は上記結果と一致している。

#### 実施例7

実施例5において水10%酢酸カルビトール90%を使用したのにかえ水50%及びイソプロパノール50%を使用した他は実施例5と同じ条件を繰り返した。ポーラックス安定性試験の結果は測定可能な水素の発生がなく(0.0 ml)、又70%金属アルミニウム(同様に比較試料の95%に対して)であり同様の結果が得られた。42クリプト値が得られた。又比較試料の値は24であった。金属の分析の結果比較的均一にアルミニウムが化成されていることがわかり、これは上記結果と一致している。

#### 実施例8

実施例5において水10%酢酸カルビトール90%を使用したのにかえ水30%及び酢酸カル

ビトール50%を使用した他は実施例1と同じ条件を繰り返した。ポーラックス安定性試験の結果は測定可能な水素の発生がなく(0.0 ml)、又66%金属アルミニウム(同様に比較試料の92%に対して)であり、比較試料は95%の比較値を示した。クリプト値は43%が得られ、これに対し比較の値は19であった。金属の分析の結果は上記結果と一致している。

#### 実施例6

実施例5において水10%酢酸カルビトール90%使用したのにかえ水30%及び酢酸カルビトール70%を使用した他は実施例5と同じ条件を繰り返した。ポーラックス安定性試験の結果は水素の発生が0.1 mlであり、又69%金属アルミニウム(同様に比較試料の92%に対して)であ



ビトール70%を使用した他は実施例5と同じ条件を繰り返した。ポーラックス安定性試験の結果は測定可能な水素の発生がなく(0.0 ml)、又69%金属アルミニウム(同様に比較試料の92%に対して)であり同様の結果が得られた。41クリプト値が得られた。又比較試料の値は19であった。金属の分析の結果比較的均一にアルミニウムが化成されていることがわかり、これは上記結果と一致している。

#### 実施例9

実施例1で使用したアルミニウム顔料にかえて標準リーフィングアルミニウム顔料を使用した他は実施例1と同じ条件を繰り返し、ただクリプト測定は行なわなかった。試験の結果は、実施例1の結果に比較すべきものであり、金属の分析の結果アルミニウムが比較的均一に転換されており前述の諸実施例の結果と一致している。しかしながらポーラックステストにおいて分散を容易にするアセトン或少量使用してポーラックス溶液の中に粉末を濡れさせる必要があった。ポーラックス安

定性試験を繰り返した。ポーラックス安定性試験では0.2 mlの水素が発生した。試験の結果71%アルミニウム金属(95%の比較例にして)が得られた。

#### 実施例13

実施例2の教示するところを考慮して室温スラリー処理を行った。ポーラックス安定性試験のデータをmlにより、アルミニウム金属パーセントのデータ及びクリプト測定データを実施例1~8までの方法によって得た。第1表はこれらの結果を示す。

以下余白

定性試験の結果は0.2 mlの水素の発生をみた。アルミニウム金属データは72%(比較の95%に対して測定)であった。

#### 実施例10

実施例9で使用した媒体にかえて30%水70%酢酸カルビトール媒体を使用した他は実施例9の試験を繰り返した。ポーラックス安定性試験では0.2 mlの水素が発生した。試験の結果72%アルミニウム金属(95%の比較例にして)が得られた。

#### 実施例11

実施例9で使用した媒体にかえて50%水50%酢酸カルビトール媒体を使用した他は実施例9の試験を繰り返した。ポーラックス安定性試験では0.2 mlの水素が発生した。試験の結果70%アルミニウム金属(95%の比較例にして)が得られた。

#### 実施例12

実施例9で使用した媒体にかえて30%水70%イソプロパノールを使用した他は実施例9の試

第 1 表

NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	ポーラックス安定性				% Al 金属				クリプト					
	室温 洗浄(時間)		熱洗		室温 洗浄(時間)		熱洗		室温 洗浄(時間)		熱洗			
濃度 :	4	24	:	4	24	:	4	24	:	4	24	:	4	24
未処理 = 26														
なし : グロス	—	—	グロス	: 92%	—	—	90%	:	26	—	—	26		
5.6% : 17.8ml	0.0ml	24.8ml	15.8ml	: 84	84%	87%	85	:	24	25	24	24		
11.1% : 0.0	0.0	11.2	8.3	: 80	80	79	84	:	26	26	25	26		
22.2% : 0.1	0.2	0.3	0.0	: 74	72	78	70	:	30	29	31	30		
33.3% : 0.5	0.6	0.0	0.1	: 70	64	77	74	:	32	32	29	30		

## 実施例 14

室温スラリー処理によって試料を調製したのち、140°F水洗を行った試料についてポーラックス安定性、アルミニウム金属百分率及びクリプト測定を行い、これらの測定を後述の第1表に示す。濃度が3-6%の範囲で3-4時間の反応時間が下限の有効境界限界のように思われる。光学的性質はバナジン酸アンモニウム11%では影響がないが22%では影響が認められるので上限の濃度はこの範囲のいずれかにおかれる。水/酢酸カルビトール比率も重要である。なぜならば酢酸カルビトールの相対量が増大すると顔料の分散がよくなる結果フレーク表面での反応効率が改善されるからである。逆に水の相対量が増大すると溶液に入るバナジン酸アンモニウムが多くなるために、反応時間が減少するとの仮説が得られる。しかしながら水の濃度が比較的高いと顔料の分散が劣るためにフレークの表面での転換効率が悪くなる結果がみられる。

上塗りパネルを顕微鏡で検査したところ未反応

バナジン酸アンモニウムを浮塊から洗浄するためには温水がより効果的であることがわかったが室温水も十分な仕事をする。不完全な洗浄が観察された場合はランダムの顕微鏡視野(500×)においてわずかに無機結晶が見出されない。結果は第2表に要約されている。

以下空白

## 第 2 表

## 室 温 ス ラ リ ー 測 定

140°F H<sub>2</sub>O 洗 淨

ボークス安定性			% Al 金属				クリプト		
濃度 NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> : 3 時間	1 時間	1/4時間	: 3 時間	1 時間	1/4時間	: 3 時間	1 時間	1/4時間	
3.3% 水 - 6.7% 酢酸カルビトール			:			:	未処理 = 2.2		
5.6% : 0.2ml	17.6ml	グロス	: 85%	86%	-	: 24	2.6	-	
3.3% : 1.0	グロス	グロス	: 86	-	-	: 25	-	-	
1.1% : グロス	グロス	グロス	: -	-	-	: -	-	-	
:			:			:			
5.0% 水 - 5.0% 酢酸カルビトール			:			:			
5.6% : 0.3	35.2	グロス	: 85	87	-	: 24	2.6	-	
3.3% : 17.1	グロス	グロス	: 86	-	-	: 29	-	-	
1.1% : グロス	グロス	グロス	: -	-	-	: -	-	-	
:			:			:			
6.7% 水 - 3.3% 酢酸カルビトール			:			:			
5.6% : 6.0	グロス	グロス	: 85	-	-	: 26	-	-	
3.3% : グロス	グロス	グロス	: -	-	-	: -	-	-	
1.1% : グロス	グロス	グロス	: -	-	-	: -	-	-	

## 実施例 15

実施例 3 の教示に従って、3 時間のスラリー試験を行って 5.6% パナジン酸アンモニウム生成物（アルミニウムの重量に対して）を得、140°F 水洗を行った。しかしながら各種の顔料を処理した。3 時間の処理はリーフィング顔料については完全に効果がなかったがまたノンリーフィング顔料については部分的に効果があった。結果を次の第 3 表に示す。これらの結果は顔料の等級が異なると異なった処理条件が必要であるということを示す。

以下余白

第 3 表

## 3 時 間 ス ラ リ ー 試 験

5.6%  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  対 Al 重量, 140°F 水洗

50% 水 - 50% 酢酸カルビトール

ガーラックス安定性		% Al 金属		クリプト	
未処理	処 理	未処理	処 理	未処理	処 理
比較材		比較材		比較材	
ノンリーフイング					
顔 料 :					
2255 :	グロス	グロス :	88%	86%	-
2250 :	グロス	20.9 ml :	97	96	31
229- :	グロス	グロス :	92	87	-
226- :	グロス	グロス :	95	94	-
1594 :	グロス	グロス :	82	80	-
7378 :	グロス	0.8 ml :	98	96	33
7370 :	グロス	27.6 :	95	87	17
7364 :	グロス	グロス :	92	88	-
726- :	グロス	グロス :	95	94	26
リーフイング					
顔 料 :					
6230 :	グロス	グロス :	97	96	-
6205 :	グロス	グロス :	91	89	-
6211 :	グロス	グロス :	89	89	-
6571 :	グロス	グロス :	85	86	-

## 実施例 16

1 つの実験系列では工業等級の 229 及び 7370 ノンリーフイングペーストを、容量で 10% の水を含む酢酸カルビトールの中でスラリーした。スラリーは 100 ml 当り 9.0 g アルミニウムを含む。試料濃度はアルミニウムの重量に対して 11% 及び 33% であり、全ての試料を酸性化（酢酸、1 容量%）有無の両方の処理で行った。

1 時間逆流に保持し攪拌しながら反応スラリーを加熱した。これらの反応スラリーが暖いうちに、温水で十分に洗浄しそして最後にアセトンで洗浄した生成粉末を室温で乾燥せしめた。試験結果は次の第 4 表に要約されている。

以下余白

第 4 表

## 逆 流 下 反 応

バナジウム アンモニウム 濃 度	酢酸存在	ガーラックス 安定性 ml	% Al 金属	クリプト
11	なし	53	100	86 85
11	あり	0.0	38	87 79
33	なし	0.0	0.5	83 76
33	あり	0.0	0.0	71 69

バナジウム酸アルミニウムがより高い濃度であると優れた安定性が得られたが、もとのクリプト値の 29 (229 等級) 及び 27 (7370 等級) から比べて湿式隠蔽はかなり劣化した。反応媒体を酸性化したところバナジウム酸アンモニウムの濃度が 11% では処理効率が向上したが、濃度がより高いと効果はなかった。

## 実施例 17

in situ 粉化処理を調査し、特に顔料表面が発生しつつある時にバナジウム酸アンモニウムでアルミニウム顔料を処理する可能性を探究するため容量が 1 リットルの実験室シェイカー粉化機を

## 第 5 表

ボールミルへのバナジウム酸アンモニウムの添加

実施例 番 号	濃 度 (On Al wt.%)				
	潤滑剤	潤滑剤	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	水	ポーラックス 安 定 性
1	ステアリン酸	5.0%	—	1.8%	グロス
2	ステアリン酸	5.0	5.0%	1.8	2.1 ml
3	ステアリン酸	5.0	5.0	7.1	2.2
4	ステアリン酸	5.0	10.0	1.8	1.9
5	ステアリン酸	5.0	10.0	7.1	1.9
6*	な し	—	5.0	1.8	グロス
7*	な し	—	5.0	7.1	グロス
8*	な し	—	10.0	1.8	グロス
9*	な し	—	10.0	7.1	グロス

\* 粉化ののちに強いアンモニウム臭があった。

用いた。混練機に鋼球に加えて Alcoa 等級 120 のアトマイズアルミニウム粉末 56 g とミネラルスピリット 62 ml と酢酸カルビトール 10 ml と、外気に補充するため 5 psi O<sub>2</sub> とを装入した。積積の量の水も粉化機の中に加えた。酢酸カルビトールの使用目的はバナジン酸水性溶液の小量をミネラルスピリット相の中に連続的に計量しそして発生期のアルミニウム表面に接近させることである。内容物を 3 時間混練した。次にスラリーを 80 メッシュでふるい分けてそしてろ過した。伊塊を短時間へキサンで洗浄して顔料をアルミニウム箔に広げて室温で乾燥した結果を第 5 表に要約して示す。

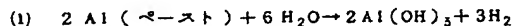
以下余白

潤滑剤 - バナジン酸アンモニウム複合物と共に粉化された実験顔料の全ては安定性に関しては合格ないし優秀であった。潤滑剤単独或いはバナジン酸アンモニウム単独と共に混練されたものの安定性は不良であった。バナジン酸アンモニウムの

濃度が高くなるとノンリーフing 顔料については安定性は若干改良されるがステアリン酸混練機での効果は見るべきものがない。いくつかの試験で混練機の中にアンモニウムが発生したことは興味がある。これに対しての残りのいくつかの試験では脂肪酸が存在するか或いは存在しないかによって混練機の中で反応機構が異なることを示している。

この現象を説明しうる 1 つの可能性はアルミニウム表面と反応する前にバナジン酸アンモニウム試剤の 1 部がメタバナジン酸、HVO<sub>3</sub> に転換する潜在的反応にある。メタバナジン酸は無水形態で (五酸化バナジウム、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の形態で市販されている。

以下の実施例においては 4 回の試験を行って生成物の安定性に対するプロセス可変変数の影響を定性的に調査した。最初の試験は、脱イオン水によって 200 F で次の反応により放出される水素の体積を測定することによって試料をふるい分けるために行った。



第 2 の試験では、ペーストを腐根被膜エマルジョン Koppers 460 と混合しそして 125 F で密閉スプレー容器の中に入れた。圧力を時間の関数として測定した。第 3 の試験では、エマルジョン/ペースト混合物をアルミニウムパネル上に広げそして材料乾燥後に被覆パネルの光反射率を測定した。最後の試験では、エマルジョン/ペーストの試料を缶の中におきそして室温で密封した。定期的に圧力ゲージを使用して缶を穿孔しそして圧力を続んだ。試料の安定性に対する時効の影響を同様に評価した。

ペーストを調製するために in situ 混練処理を密封ステンレス鋼シリンダーで行った。このシリンダーの内部のガス容積は約 850 cm<sup>3</sup> であり又シールには圧力ゲージがとりつけられた。等級 108 のアトマイズアルミニウム粉末 56 g と、直径が 0.5 インチのステンレス鋼球 100 g と直径が 1/4 インチのステンレス鋼球 650 g を混練機に装入し続いてバナジウム化合物、水、酢酸カ

ルビートル、潤滑剤及びミネラルスピリットの必要量を加えた。密封後に、混練機に十分な酸素（1気圧の空気に加えて）を装入して圧力の読みを5ポンド、或いは比較試料の場合は30ポンドとした。それぞれのテストを終了後に混練機の内容物を80メッシュのふるいを通してろ過しそしてふるいを通した材料の固形分を別のふるいで液体分から分離し固形分及びろ液を秤量した。

200°Fの温度に保持された水を25cm<sup>3</sup>含有する密封ビュレットの中に混練ペーストをおいて水安定性ふるい分けテストを行った。同じ試料について2回試験を行ったのち6時間のあとにガス体積読んだ。又Atlas G3300のぬれ剤6%をペーストと混合しそしてエマルジョン1ガロン当りペーストの濃度が2ポンドになるようにそれをKoppers 460アスファルトと混合したことによりスプレー容器安定性を試験した。圧力ゲージをとりつけたスプレー容器を釜の中において125°Fの温度を達成した。圧力の読みは毎日行った。

同様に調製した試料を用い室温に保持された1

バイント入り容器の中に試料を密封して保存寿命試験を行った。圧力ゲージを用いて釜を穿孔して圧力測定を定期的に行った。

アルミニウムパネルに塗布されそして乾燥された試料を用いてアスファルトエマルジョンの中に分散したペーストの合計反射測定を行った。

第6表はV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>処理された試料の特性を示し、又水なしで製造された4個の試料（実施例20539-27B, 27B-1, 27D及び27D-1）の特性も示す。後者のろ液試料は色彩が暗色でありこれらの試料の温水試験での安定性はその他のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>処理された材料より劣っていた。全試料の合計反射率は暗色化により実質的な影響を受けないことが認められる。第1図は125°Fスプレー容器試験の結果を示しこれらは比較試料のものより良好であった。又結果はNH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>処理された材料よりも良好であった。その他の結果は第7表に示す。

以下余白

第 6 表  
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 試料 - 56グラム中108Al粉末の処理及び特性

実施例番号	混練時間 (hr.)	処 理 条 件											
		V <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Calcd as V		酢酸カルビートル		脱イオンH <sub>2</sub> O		ミネラルスピリット			
		(g)	(wt%)	(g)	(wt%)	(g)	(wt%)	(g)	(wt%)	(ml)	(ml/100g)		
20254-33A	3	0	0	0	0	28	5.0	0	0	0	0	82	146.4
" -33A-1	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
20539-27A	3	4.35	7.8	2.4	4.3	3.1	5.5	20.6	36.8	4.6	8.2	58.3	104.1
" -27A-1	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
" -27B	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0	0	"	"
" -27B-1	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
" -27C	"	"	"	"	"	"	"	"	"	4.6	8.2	"	"
" -27C-1	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
" -27D	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0	0	"	"
" -27D-1	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

- (1) 20539-27A/A-1では、酢酸カルビートルと水をシェーカーミルに加える前に予備混合した。
- (2) 20539-27C/C-1では、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、酢酸カルビートルと水をシェーカーミルに加える前に予備混合した。
- (3) 20539-27D/D-1では、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、酢酸カルビートルと水をシェーカーミルに加える前に予備混合した。

## 第 7 表 結 果

実施例番号	脱イオン水中での 6時間安定性 H <sub>2</sub> 発生, ml			備 考	合計反射%	保存寿命 安定性 圧力 psi	
	1 回	2 回	平均			1 月	1.6 月
I. 比較例							
830水ペースト		860			47 (2カ月時効)		
20254-33A	16.7	16.3	16.5		38	0	0
” -33A-1	12.7	15.2	14.0		37	0	0
II. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 処理							
20539-27A	0.4	0	0.2		37		
” -27A-1	0	1.2	0.6		36		
” -27B	4.5	5.3	4.9	溶液暗色	34		
” -27B-1	22.5	>25	-	溶液暗色	-		
” -27C	0.5	0.6	0.6		38		
” -27C-1	0	1.3	0.7		38		
” -27D	3.4	3.8	3.6	溶液暗色	35		
” -27D-1	0.9	3.8	2.4	溶液暗色	39		

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、スプレー缶の圧力を、スプレー缶圧力内日数に対して示したグラフであり、本発明の実施例を2つの比較例に対して示す。図グラフの右側に示す番号は第1表及び第2表の左カラムに表わした番号に対応する。

## 特許出願人

アルミニウム カンペー オブ アメリカ

## 特許出願代理人

弁理士 青 木 朗

弁理士 西 館 和 之

弁理士 村 井 卓 雄

弁理士 山 口 昭 之

弁理士 西 山 雅 也

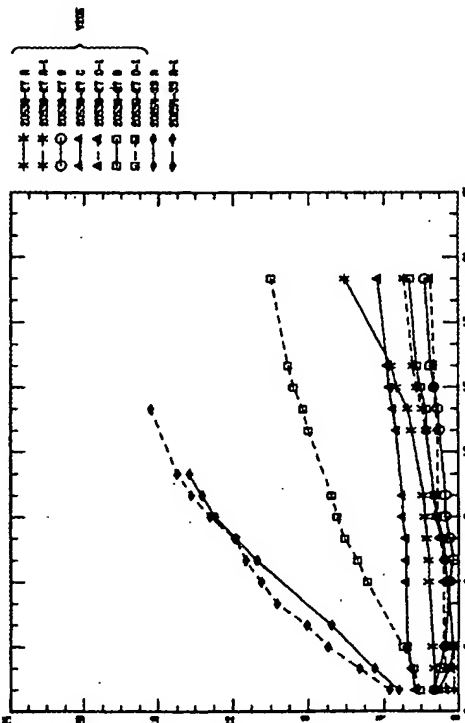


図 1